

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-059386

(43)Date of publication of application : 09.03.1993

(51)Int.Cl.

C10M169/04
// (C10M169/04
C10M101:02
C10M105:06
C10M107:02
C10M129:70
C10M129:72
C10M145:38)
C10N 30:00
C10N 30:06
C10N 40:30

(21)Application number : 03-220112

(71)Applicant : IDEMITSU KOSAN CO LTD

(22)Date of filing : 30.08.1991

(72)Inventor : KATABUCHI TADASHI
NAKAMURA AKIRA

(54) LUBRICATING OIL FOR TETRAFLUOROETHANE REFRIGERANT REFRIGERATOR

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a lubricating oil useful as a substitute fluorocarbon-based refrigerant, excellent in wear resistance, electric insulating properties, hydrolysis stability, water nonabsorption characteristics and oil reconstitution properties, comprising a base oil prepared by blending a hydrocarbon-based compound with a fluidity improver in a specific ratio as a main component.

CONSTITUTION: In a lubricating oil for refrigerator comprising 1,1,1,2- tetrafluoroethane or 1,1,2,2-tetrafluoroethane as a refrigerant, a base oil consisting of (A) 70-95wt.% hydrocarbon-based compound composed of a paraffinic mineral oil or an alkylbenzene having preferably 10-350cst kinematic viscosity at 40° C and ≤-20° C pour point and (B) 5-30wt.% fluidity improver, as main components, is used to give the objective lubricating oil.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 05.11.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2977962

[Date of registration] 10.09.1999

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right] 10.09.2002

5/8

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-59386

(43)公開日 平成5年(1993)3月9日

(51)Int.Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 1 0 M 169/04

9159-4H

// (C 1 0 M 169/04

101: 02

105: 06

107: 02

審査請求 未請求 請求項の数 1(全 13 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願平3-220112

(22)出願日

平成3年(1991)8月30日

(71)出願人 000183646

出光興産株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

(72)発明者 片淵 正

千葉県市原市姉崎海岸24番地4 出光興産株式会社内

(72)発明者 中村 彰

千葉県市原市姉崎海岸24番地4 出光興産株式会社内

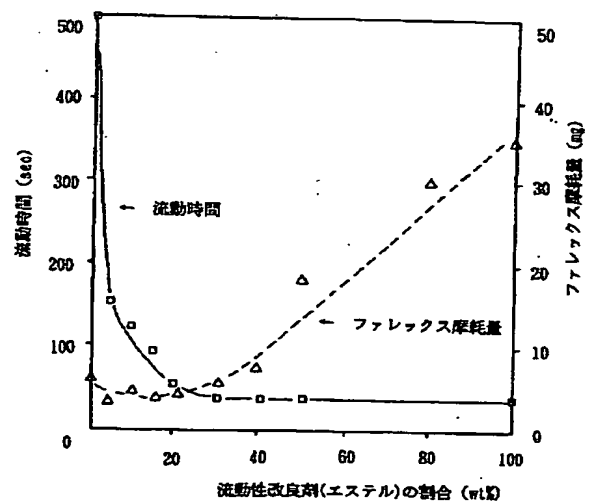
(74)代理人 弁理士 大谷 保

(54)【発明の名称】 テトラフルオロエタン冷媒冷凍機用潤滑油

(57)【要約】

【目的】 1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン(R-134a)等の代替フロン系冷媒と共に用いられ、耐摩耗性、電気絶縁性、加水分解安定性、非吸水性等の性能が優れ、特に、油戻り性の優れた冷凍機用潤滑油を開発すること。

【構成】 1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン又は1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンを冷媒とした冷凍機用潤滑油において、炭化水素系化合物及び流動性改良剤からなる基油を主成分とするテトラフルオロエタン冷媒冷凍機用潤滑油である。



FP04-0241-
0000-NM

04.11.09

SEARCH REPORT

【特許請求の範囲】

【請求項1】 1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン又は1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンを冷媒とした冷凍機用潤滑油において、炭化水素系化合物70～95重量%及び流動性改良剤5～30重量%からなる基油を主成分とするテトラフルオロエタン冷媒冷凍機用潤滑油。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、テトラフルオロエタン冷媒冷凍機用潤滑油に関し、詳しくは1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン(R-134a)等の代替フロン系冷媒と共に用いられる冷凍機用潤滑油で、耐摩耗性、電気絶縁性、加水分解安定性、非吸水性等の性能が優れると同時に、特に、圧縮式冷凍サイクルにおいて油戻り性(冷凍サイクルに入った潤滑油が圧縮機に帰ってくる性質)の優れた冷凍機用潤滑油に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】従来、圧縮機、凝縮器、膨張弁及び蒸発器からなる圧縮式冷凍サイクルには、冷媒としてジクロロジフルオロメタン

(R-12)やクロロジフルオロメタン(R-22)等の弗化炭化水素系のフロン化合物が用いられており、また、それと併用して問題のない潤滑剤が多数製造され、使用されてきた。しかるに、従来、冷媒として使用されてきたこれらのフロン化合物は、大気中に放出されたときに、オゾン層を破壊し、環境汚染問題を惹起する恐れがあると懸念されている。近時、その環境汚染対策の面から、その代替となりうる1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン(R-134a)等の弗化炭化水素(あるいは塩化弗化炭化水素)の開発が進められ、既に、R-134aをはじめ、1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタン(R-134)等、環境汚染の恐れが少なく、上記要求特性を満足しうる各種の所謂代替フロンが市場に出廻るようになって来ている。この新しい代替フロン系の冷媒は、従来のフロン系冷媒とは性質を異にし、それと併用される潤滑油としては、グリコール化合物、エステル化合物等が提案(米国特許第4,755,316号明細書、特開平3-33193号公報等)されており、いずれも代替フロン系の冷媒と潤滑油とを完全に溶解させることを目的とし、それによって油戻り性を確保せんとしている。しかし、このような冷媒と潤滑油とを完全に溶解させた状態で冷凍サイクルを循環させる方針を貫徹すれば、R-134a等の代替フロン系の冷媒の化学的性質上、油剤として使用できる化合物は極めて限定され、潤滑油としての性能を犠牲にせざるを得ない。すなわち、現在、R-134aと溶解することが知られている化合物であるポリアルキレングリコール化合物及びエステル化合物は、いずれも耐摩耗性が不十分で、電気絶縁性にも欠点を有する。更に、前者は吸水性が大きく、後者は

加水分解安定性が悪い欠点を有する。したがって、共に実用上問題点を有する。

【0003】本発明は、かかる問題を解消するために前記の常識とは全く逆の発想に基づいて完成されたものである。つまり、圧縮式冷凍サイクルにおいて、油剤自体としては耐摩耗性、絶縁抵抗性等に優れた物質を用い、これに冷媒(R-134a等)の存在下で油剤の流動性を改良する流動性改良剤を配合して油戻りを確保することによって、新冷媒冷凍機油であっても優れた耐摩耗性、電気絶縁性、加水分解安定性等を具備し、しかも、油戻り性をも確保した全ての要求性能を満たす冷凍機用潤滑油を見出した。本発明はこのような知見に基いて完成したものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は、圧縮機、凝縮器、膨張弁及び蒸発器からなる圧縮式冷凍サイクルで、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン又は1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンを冷媒とした冷凍機用潤滑油において、炭化水素系化合物70～95重量%及び流動性改良剤5～30重量%からなる基油を主成分とするテトラフルオロエタン冷媒冷凍機用潤滑油を提供するものである。

【0005】先ず、本発明における炭化水素系化合物としては、様々な化合物があり、通常は40℃における動粘度が5～500cStであるあらゆる炭化水素化合物を使用することができる。特に、好ましいものは、40℃における動粘度が10～350cStで、流動点が-20℃以下のものである。その代表例としては、鉱物性潤滑油としてパラフィン系鉱油、ナフテン系鉱油を、また合成潤滑油としてアルキルベンゼン、アルキルナフタレン、オレフィン(共)重合体等を挙げることができる。

【0006】一方、流動性改良剤は、R-134a等の代替フロン系の冷媒が少量存在するときに、炭化水素系化合物の低温時(蒸発器温度)における流動性を向上させるもので、冷凍サイクルでの油戻りを改善する作用を有するものである。その流動性改良剤の動粘度については、特に制限はないが、通常は40℃における動粘度が2～100cStのもの、好ましくは3～50cStのものである。その代表例として、エステル結合を二個以上有するエステル化合物を用いることができる。このエステル化合物としては、各種のものが有り、用途等に応じて適宜選定すればよい。その好適なものとしては、下記の(Ⅰ)～(Ⅴ)の反応生成物をあげることができる。

(Ⅰ) ①多価カルボン酸あるいはその誘導体、②多価アルコールあるいはその誘導体および③一価脂肪酸あるいはその誘導体の反応生成物

(Ⅱ) ①多価カルボン酸あるいはその誘導体、②多価アルコールあるいはその誘導体および④一価脂肪族アルコールあるいはその誘導体の反応生成物

(Ⅲ) ②多価アルコールあるいはその誘導体および③

一価脂肪酸あるいはその誘導体の反応生成物（好ましくは当量反応生成物）

(IV) ④一価脂肪族アルコールあるいはその誘導体および①多価カルボン酸あるいはその誘導体の反応生成物

(V) ①多価カルボン酸あるいはその誘導体および②多価アルコールあるいはその誘導体の反応生成物

【0007】ここで、①多価カルボン酸は、各種のものがあるが、好ましくは炭素数2～12の脂肪族飽和ジカルボン酸（シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン-2酸など）、炭素数4～14の脂肪族不飽和ジカルボン酸（マレイン酸、フマル酸、アルケニルコハク酸など）、炭素数8の芳香族ジカルボン酸（フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸など）、その他、エポキシヘキサヒドロフタル酸等のエポキシ化物などのジカルボン酸および三価以上のカルボン酸、具体的にはクエン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸などをあげることができる。またその誘導体としては、これら多価カルボン酸のモノエステル、ジエステル、金属塩、無水物、酸塩化物等がある。

②多価アルコールとしては、グリコール類（エチレングリコール；ジエチレングリコール；トリエチレングリコール；テトラエチレングリコール；ポリエチレングリコール；プロピレングリコール；ジプロピレングリコール；ポリプロピレングリコール；1, 2-ブチレングリコール；1, 3-ブチレングリコール；1, 4-ブチレングリコール；2, 3-ブチレングリコール；ポリブチレングリコール；2-メチル-2, 4-ペンタジオール；2-エチル-1, 3-ヘキサジオールなど）をはじめ、グリセリン、ヒンダードアルコール（ネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトールなど）、ソルビトール、ソルビタンがある。また、その誘導体としては、例えば塩化物、金属塩等をあげることができる。

【0008】さらに、③一価脂肪酸としては、各種のもの（一級、二級、三級を含む）があるが、炭素数1～20のアルキル基、特に炭素数3～18の分岐アルキル基、とりわけ炭素数4～12の分岐アルキル基を有するものが、特に流動性改良効果が大きいと好ましい。具体的には酢酸；プロピオン酸；iso-プロピオン酸；酪酸；iso-酪酸；ピバル酸；n-バレイン酸；iso-バレイン酸；カブロン酸；2-エチル酪酸；n-カブロン酸；2-メチルカブロン酸；n-ヘプチル酸；n-オクタノ酸；2-エチルヘキサノ酸；3, 5, 5-トリメチルヘキサノ酸；ノナン酸；tert-ノナン酸；ドデカン酸；tert-ドデカン酸；ラウリン酸等をあげることができる。また、その誘導体としては、エステル、金属塩、酸塩化物、無水物などがある。

④一価脂肪族アルコールあるいはその誘導体としては、各種のものがあるが、炭素数1～20のアルキル基、特

に炭素数3～18の分岐アルキル基、とりわけ炭素数4～12の分岐アルキル基を有するものが、特に流動性改良効果が大きいと好ましい。具体的にはメチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、iso-プロピルアルコール、n-ブチルアルコール、iso-ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、n-アミルアルコール、iso-アミルアルコール、tert-アミルアルコール、ジエチルカルビノール、n-ヘキシルアルコール、メチルアミルアルコール、エチルブチルアルコール、ヘプチルアルコール、メチルアミルカルビノール、ジメチルベンチルアルコール、n-オクチルアルコール、sec-オクチルアルコール、2-エチルヘキシルアルコール、iso-オクチルアルコール、n-ノニルアルコール、ジイソブチルカルビノール、n-デシルアルコール、iso-デシルアルコール等をあげることができる。また、その誘導体としては、例えば塩化物、金属塩等をあげることができる。

【0009】上記エステル化合物は、所定の動粘度を有するとともに、上記-(I)～(V)の反応生成物であることが好ましい。ここで、反応生成物(I)は、前述した①、②および③の化合物を反応させて得られるものである。この反応生成物(I)の構造は、必ずしも明確ではないが、通常は①多価カルボン酸の二つのカルボキシル基（その誘導体にあつては、カルボキシル基から誘導される基、以下同じ）それぞれが、②多価アルコールの一つのヒドロキシル基（その誘導体にあつては、ヒドロキシル基から誘導される基、以下同じ）と反応して結合し、更にこの②多価アルコールの他の一つのヒドロキシル基が、③一価脂肪酸のカルボキシル基と反応して結合したものとなっている。なお、①多価カルボン酸の残りのカルボキシル基および②多価アルコールの残りのヒドロキシル基は、そのままカルボキシル基およびヒドロキシル基として存在しても、また他の官能基と反応したものとなってもよい。反応生成物(II)は、前述した①、②および④の化合物を反応させて得られるものである。この反応生成物(II)の構造は、必ずしも明確ではないが、通常は②多価アルコールの二つのヒドロキシル基が、それぞれ①多価カルボン酸の一つのカルボキシル基と反応して結合し、更にこの①多価カルボン酸の残りのカルボキシル基が、④一価脂肪族アルコールのヒドロキシル基と反応して結合したものとなっている。なお、①多価カルボン酸の残りのカルボキシル基および②多価アルコールの残りのヒドロキシル基は、そのままカルボキシル基およびヒドロキシル基として存在しても、また他の官能基と反応したものとなってもよい。

【0010】また、流動性改良剤として、ポリオキシアリキレングリコール化合物を用いることができる。ここで、ポリオキシアリキレングリコール化合物としては、各種のものがあり、用途等に応じて適宜選定すればよい。その好適なものとしては、一般式(VI)

【0011】



【0012】(式中、 R^1 は水素、炭素数1~10のアルキル基、炭素数2~10のアルケニル基、炭素数2~10のアルキニル基、炭素数6~10のアリール基、炭素数7~10のアラルキル基、炭素数1~10のアシル基又は結合部位2~6を有する脂肪族炭化水素基を示し、 R^2 は炭素数2~4のアルキレン基を示し、 R^3 は水素、炭素数1~10のアルキル基、炭素数2~10のアルケニル基、炭素数2~10のアルキニル基、炭素数6~10のアリール基、炭素数7~10のアラルキル基又は炭素数1~10アシル基を示す。 n は1~6の整数を示し、 m は $m \times n$ の平均値が2~40となる数である。)で表わされるポリオキシアルキレングリコール化合物を挙げることができる。ここで、炭素数1~10のアルキル基は、直鎖状、分枝鎖状、環状のいずれであってもよい。該アルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、各種ブチル基、各種ペンチル基、各種ヘキシル基、各種ヘプチル基、各種オクチル基、各種ノニル基、各種デシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などを挙げることができる。このアルキル基の炭素数が10を超えると流動性改良効果が低下する。好ましいアルキル基の炭素数は1~6である。また、該アシル基のアルキル基部分は直鎖状、分枝鎖状、環状のいずれであってもよい。該アシル基のアルキル基部分の具体例としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、各種ブチル基、各種ペンチル基、各種ヘキシル基、各種ヘプチル基、各種オクチル基、各種ノニル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などを挙げることができる。該アシル基の炭素数が10を超えると流動性改良効果が低下する。好ましいアシル基の炭素数は2~6である。

【0013】該 R^1 及び R^3 は、 R^1 と R^3 は同一であってもよいし、たがいに異なってもよい。さらに n が2以上の場合は、1分子中の複数の R^3 は同一であってもよいし、異なってもよい。 R^1 が結合部位2~6個を有する炭素数1~10の脂肪族炭化水素基である場合、この脂肪族炭化水素基は鎖状のものであってもよ

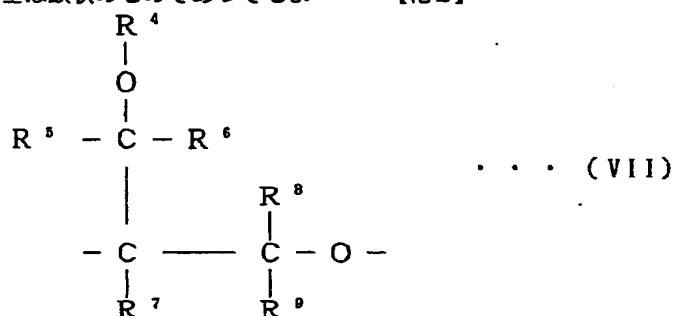
【化1】

いし、環状のものであってもよい。結合部位2個を有する脂肪族炭化水素基としては、例えばエチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、ヘプチレン基、オクチレン基、ノニレン基、デシレン基、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、ビニル基、アリル基、ブテニル基、エチニル基、プロビニル基、フェニル基、トリル基、キシリル基、ベンジル基、フェネチル基などが挙げられる。また、結合部位3~6個を有する脂肪族炭化水素基としては、例えばトリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、1, 2, 3-トリヒドロキシシクロヘキサン、1, 3, 5-トリヒドロキシシクロヘキサンなどの多価アルコールから水酸基を除いた残基を挙げることができる。この脂肪族炭化水素基の炭素数が10を超えると流動性改良効果が低下する。好ましい炭素数は2~6である。前記一般式(VI)中の R^2 は炭素数2~4のアルキレン基であり、繰り返し単位のオキシアルキレン基としては、オキエチレン基、オキシプロピレン基、オキシブチレン基があげられる。1分子中のオキシアルキレン基は同一であってもよいし、2種以上のオキシアルキレン基が含まれていてもよいが、1分子中に少なくともオキシプロピレン単位を含むものが好ましく、特にオキシアルキレン単位中に50モル%以上のオキシプロピレン単位を含むものが好適である。前記一般式(VI)中の n は1~6の整数で、 R^1 の結合部位の数に応じて定められる。例えば R^1 が水素、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基やアシル基の場合、 n は1であり、 R^1 が結合部位2, 3, 4, 5及び6個を有する脂肪族炭化水素基である場合、 n はそれぞれ2, 3, 4, 5及び6となる。また、 m は $m \times n$ の平均値が2~40となる数であり、 $m \times n$ の平均値が前記範囲を逸脱すると本発明の目的は十分に達せられない。

【0014】本発明で使用するポリオキシアルキレングリコール化合物は、上記のほか、例えば、一般式(VII)

【0015】

【化2】



【0016】(式中、 R^4 は炭素数1~10の一価の炭化水素基、 $R^5 \sim R^9$ はそれぞれ水素あるいは炭素数1

~10の一価の炭化水素基を示す。)で表わされる構成単位を少なくとも1つ含有するポリオキシアルキレング

リコール化合物などをあげることもできる。また、上記ポリオキシアルキレングリコール化合物としては、上記のほかにグリシジル基を有するもの、分子中にカルボニル結合を有するもの、フッ素置換化合物等種々のものが使用可能である。

【0017】更に本発明では、流動性改良剤として、トリグリセライドも使用でき、その種類については特に制限なく、炭素数3～20の脂肪酸のトリグリセライドを使用することができる。その他、ポリシロキサン及びそのフッ化物も使用することができる。なお、これらの流動性改良剤は2種以上を混合して使用しても有効である。

【0018】これらの炭化水素系化合物と流動性改良剤との配合割合は、炭化水素系化合物70～95重量%、流動性改良剤5～30重量%であり、好ましくは炭化水素系化合物75～90重量%、流動性改良剤10～25重量%である。流動性改良剤が5重量%未満では、流動性が改良されず、油戻りが不十分となり好ましくない。

また、流動性改良剤が30重量%を超えると耐摩耗性等が低下して好ましくない。

【0019】本発明の潤滑油は、上記炭化水素系化合物と流動性改良剤からなる基油を主成分とするものであるが、さらに所望により、各種添加剤を配合することができる。その添加剤としては、リン酸エステル、亜リン酸エステル等の耐摩耗添加剤をはじめ、酸化防止剤、塩素捕捉剤、金属不活性化剤、消泡剤、清浄分散剤、粘度指数向上剤、防錆剤、腐食防止剤等を挙げることができる。

【0020】

【実施例】次に、本発明を実施例、比較例及び参考例に基いて、更に詳しく説明する。各実施例、比較例及び参考例における炭化水素系化合物と流動性改良剤の配合割合及び冷媒の種類は、第1表に従った。

【0021】

【表1】

第 1 表

	配 合 組 成		
	炭化水素系化合物	流動性改良剤	
	種 類	種 類	重量%
比較例 1	アルキルベンゼン ^{*1}	—	0
実施例 1	アルキルベンゼン	エステル 1 ^{*2}	5
実施例 2	"	"	10
実施例 3	"	"	15
実施例 4	"	"	20
実施例 5	"	"	30
実施例 6	"	"	20
比較例 2	"	"	40
比較例 3	"	"	60
実施例 7	アルキルベンゼン	エステル 2 ^{*3}	10
実施例 8	"	"	20
実施例 9	"	"	30
実施例 10	"	エステル 3 ^{*4}	10
実施例 11	"	"	20
実施例 12	"	トリグリセライド ^{*5}	20
実施例 13	"	ポリシロキサン ^{*6}	20
実施例 14	"	ポリグリコール化合物 1 ^{*7}	5
実施例 15	"	"	10
実施例 16	"	"	15
実施例 17	"	"	20
実施例 18	"	"	30
比較例 4	"	"	80

【0022】

【表2】

第1表(続き)

	配 合 組 成		
	炭化水素系化合物	流動性改良剤	
	種 類	種 類	重 量 %
実施例19	アルキルベンゼン	ポリグリコール化合物2**	20
比較例5	鉱油**	—	0
実施例20	鉱油	エステル1	20
実施例21	"	エステル2	20
実施例22	"	エステル3	20
実施例23	"	ポリグリコール化合物1	20
実施例24	アルキルベンゼン	ポリグリコール化合物1	20
実施例25	鉱油	エステル1	20
比較例6	—	エステル1	100
比較例7	—	エステル2	100
比較例8	—	エステル3	100
比較例9	—	ポリグリコール化合物1	100
比較例10	—	ポリグリコール化合物2	100
比較例11	—	エステル1	100
比較例12	—	ポリグリコール化合物1	100
参考例1	アルキルベンゼン	—	0
参考例2	鉱油	—	0

【0023】なお、全て、耐摩耗添加剤（リン酸エステル）を0.5重量%配合し実施した。但し、実施例6、24、25及び比較例11、12では、耐摩耗添加剤（リン酸エステル）を1.0重量%配合し実施した。また、表中の注記は次の通りである。

*1：ソフト型アルキルベンゼン（40℃で38cSt）

*2：C₆・C₉の混合脂肪酸とペンタエリストリールとのエステルおよびC₇脂肪酸とトリメチロールプロパンとのエステルの混合物（40℃で31cSt）

*3：C₇脂肪酸とトリメチロールプロパンとのエステル（40℃で14cSt）

*4：C₇脂肪酸とペンタエリストリールとのエステル（40℃で30cSt）

*5：2-エチルヘキシルトリグリセライド（40℃で16cSt）

*6：ポリシロキサン（40℃で10cSt）

*7：ポリオキシプロピレングリコールジメチルエーテル（40℃で28cSt）

*8：ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレングジメチルエーテル（40℃で41cSt）

*9：流動点-42.5℃のパラフィン系鉱油（40℃で30cSt）

R-134a：1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン

R-12：ジクロロジフルオロメタン

【0024】また、その性能評価としては、各試験項目を次の試験方法で測定した。

性能評価

(1) 低温流動性

径8mmφの耐圧ガラス管にR-134aを10%混入した潤滑油を採取し、3/16インチφの鋼球を入れ密封した。-45℃に保った後、鋼球を落下させ、鋼球が管底10cmから5cmに達する時間（秒）を測定した。

評価方法

○：鋼球が均一に流動

△：流動するが部分的に固化

×：全体が固化し、流動しない

(2) 耐摩耗性

ファレックス耐摩耗試験を以下の条件で行った。R-134aを5リットル/時間で吹き込み、荷重300lbs、回転数1,000rpmで60分間摩耗させた。なお、ブロック、ピンの材は、ASTM D-3233の規格材を用いた。

評価方法 (摩耗量)

- : 6.0mg未満
- △: 6.0mg以上15mg
- ×: 15mg以上

(3) 電気絶縁性

JIS C-2101に準じて体積抵抗率(室温)を測定した。

(4) 加水分解安定性

300ccの耐圧容器に潤滑油100g, R-134a 10g, 水5ml及び銅, 鉄触媒を入れて密封し、100℃、5日間経過後の全酸価の上昇率を測定した。

評価方法

- : 0.01mgKOH/g 未満
- △: 0.01~0.1mgKOH/g
- ×: 0.1mgKOH/g 以上

(5) 吸水性

径30mmφの50ccのガラス容器に試料10g取り、温度25℃、湿度85%の恒温恒湿槽に5日間静置した後の水分を測定した。

評価方法

- : 水分が0.03%以下
- △: 0.03~0.1%
- ×: 0.1%以上

【0025】性能評価テストの結果は、第2表に示した通りである。

【0026】

【表3】

第2表

	冷 媒	性 能	
		低温流動性	耐摩耗性
比較例1	R-134a	×	○
実施例1	"	△	○
実施例2	"	○	○
実施例3	"	○	○
実施例4	"	○	○
実施例5	"	○	○
実施例6	"	○	○
比較例2	"	○	△
比較例3	"	○	×
実施例7	"	○	○
実施例8	"	○	○
実施例9	"	○	○
実施例10	"	○	○
実施例11	"	○	○
実施例12	"	○	○
実施例13	"	○	○
実施例14	"	△	○
実施例15	"	○	○
実施例16	"	○	○
実施例17	"	○	△
実施例18	"	○	○
比較例4	R-134a	○	×

【0027】

【表4】

第2表(続き①)

	冷 媒	性 能	
		低温流動性	耐摩耗性
実施例19	R-134a	○	○
比較例5	"	×	○
実施例20	"	○	○
実施例21	"	○	○
実施例22	"	○	○
実施例23	"	○	○
実施例24	"	○	○
実施例25	"	○	○
比較例6	"	○	×
比較例7	"	○	×
比較例8	"	○	×
比較例9	"	○	×
比較例10	"	○	×
比較例11	"	○	×
比較例12	"	○	×
参考例1	R-12	○	○
参考例2	"	○	○

【0028】

【表5】

第2表 (続き②)

	性 能		
	絶縁抵抗率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	加水分解性	吸水性
比較例 1	2.3×10^{16}	○	○
実施例 1	4.8×10^{15}	○	○
実施例 2	2.3×10^{16}	○	○
実施例 3	8.5×10^{16}	○	○
実施例 4	3.0×10^{14}	○	○
実施例 5	7.2×10^{13}	○	○
実施例 6	3.0×10^{14}	○	○
比較例 2	5.1×10^{13}	△	○
比較例 3	3.6×10^{13}	×	△
実施例 7	6.8×10^{15}	○	○
実施例 8	2.1×10^{15}	○	○
実施例 9	4.5×10^{14}	○	○
実施例 10	6.8×10^{15}	○	○
実施例 11	2.3×10^{15}	○	○
実施例 12	7.2×10^{15}	○	○
実施例 13	9.8×10^{15}	○	○
実施例 14	4.5×10^{14}	○	○
実施例 15	1.3×10^{14}	○	○
実施例 16	3.1×10^{13}	○	○
実施例 17	1.0×10^{13}	○	○
実施例 18	9.0×10^{12}	○	△
比較例 4	1.0×10^{12}	○	×

第2表(続き③)

	性 能		
	絶縁抵抗率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	加水分解性	吸水性
実施例19	2.9×10^{13}	○	○
比較例5	7.1×10^{15}	○	○
実施例20	2.2×10^{14}	○	○
実施例21	1.1×10^{15}	○	○
実施例22	1.6×10^{15}	○	○
実施例23	1.2×10^{13}	○	○
実施例24	1.0×10^{13}	○	○
実施例25	1.8×10^{14}	○	○
比較例6	9.0×10^{12}	×	△
比較例7	2.2×10^{13}	×	△
比較例8	1.8×10^{13}	×	△
比較例9	4.8×10^{11}	○	×
比較例10	2.6×10^{11}	○	×
比較例11	7.2×10^{12}	×	△
比較例12	6.6×10^{10}	○	×
参考例1	2.3×10^{16}	○	—
参考例2	7.1×10^{15}	○	—

【0030】第2表から、流動性改良剤が5重量%未満では、耐摩耗性は良好であるが、低温流動性が不十分である。また、流動性改良剤が30重量%を超えると逆に、低温流動性は良好であるが、耐摩耗性が低下する。従って、流動性改良剤は5～30重量%の範囲で、耐摩耗性及び低温流動性ととも良好である。そして、流動性改良剤は5～30重量%の範囲では、他の体積抵抗率、加水分解安定性、吸水率とともに良好で、本発明のテトラフルオロエタン冷媒冷凍機用潤滑油の性能が非常に優れたものであることが判る。このことは図1からも読み取ることができる。これに対して、炭化水素系化合物のみ、あるいは流動性改良剤のみでは、耐摩耗添加剤を増量してもその効果は向上せず、全性能を同時に満足するものは得られないことが判る。

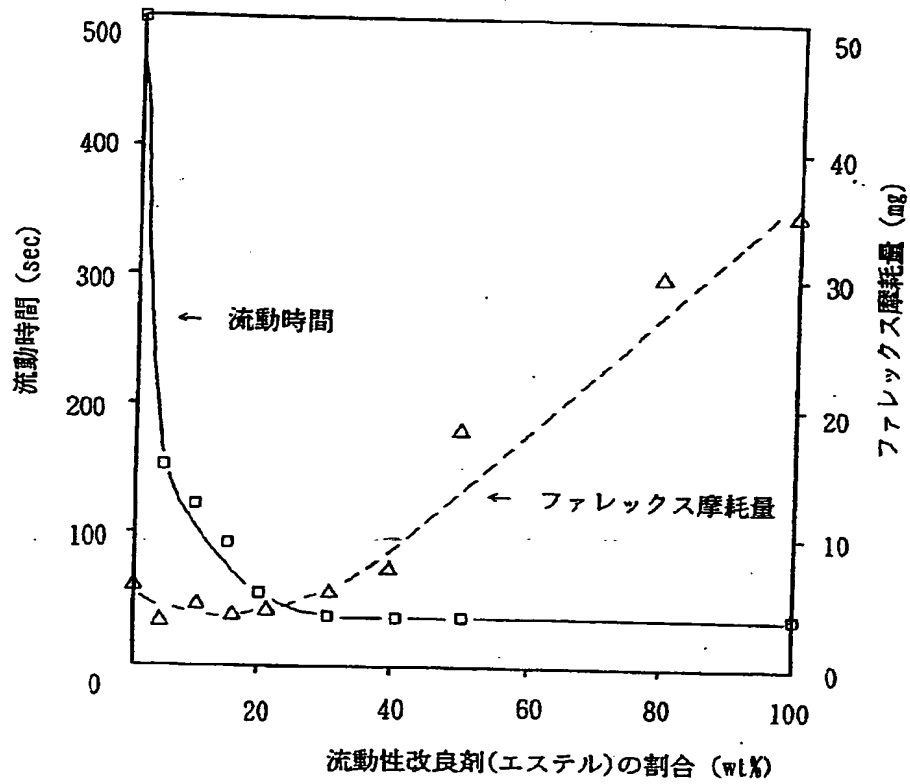
【0031】

【発明の効果】以上のように、本発明のテトラフルオロエタン冷媒冷凍機用潤滑油は、耐摩耗性、電気絶縁性、加水分解安定性、非吸水性等の性能が優れると共に、特に、油戻り性も優れ、圧縮式冷凍サイクルにおいて代替フロン系の冷媒とともに問題なく使用することができる。したがって、本発明のテトラフルオロエタン冷媒冷凍機用潤滑油は、カーエアコン、ルームエアコン、冷蔵庫等に使用する際に特に効果的であり、その工業的な利用価値は極めて高いものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のテトラフルオロエタン冷媒冷凍機用潤滑油において、炭化水素系化合物に対する流動性改良剤の配合割合と流動時間及び摩耗性との関係を示す図である。

【図 1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 5

C 1 0 M 129:70

129:72

145:38)

C 1 0 N 30:00

30:06

40:30

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所